

09/719875

PCT/JP00/02515

4 日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

18.04.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年10月 7日

REC'D 05 JUN 2000

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第286289号

WIPO

PCT

出願人
Applicant(s):

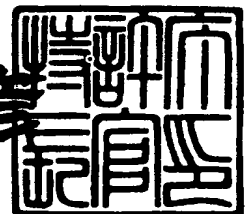
東レ株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 5月19日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3037112

【書類名】 特許願

【整理番号】 21E21530-A

【提出日】 平成11年10月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B29K 67:00
B29C 55/12

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

 【氏名】 杉井 光

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

 【氏名】 細川 博文

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

 【氏名】 恒川 哲也

【特許出願人】

 【識別番号】 000003159

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

 【氏名又は名称】 東レ株式会社

 【代表者】 平井 克彦

 【電話番号】 03-3245-5648

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005186

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】明細書

【発明の名称】二軸配向ポリエステルフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】ポリエステルとポリエーテルイミドを含有する二軸配向ポリエステルフィルムであって、長手方向の厚みむらが 5 % 以下、幅方向の下記条件における寸法変化率 (A) が $-0.3 \sim 0\%$ の範囲であることを特徴とする二軸配向ポリエステルフィルム。

条件：温度 49℃、湿度 90 % RH、荷重 32 MPa（長手方向）、処理時間 72 時間

【請求項 2】請求項 1 の条件における幅方向の寸法変化率 (A) と長手方向の寸法変化率 (B) の絶対値の比 ($|A|/|B|$) が、 $0.1 \sim 1.0$ の範囲である請求項 1 に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項 3】単一のガラス転移温度を有する請求項 1 または請求項 2 に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項 4】幅方向の 100℃の熱収縮率が、 $0 \sim 0.5\%$ の範囲である請求項 1～3 のいずれかに記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項 5】長手方向と幅方向の弾性率の和が $9 \sim 30 \text{ GPa}$ の範囲である請求項 1～4 のいずれかに記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項 6】ポリエーテルイミドを 5～30 重量%含有する請求項 1～5 のいずれかに記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリエステルとポリエーテルイミドを含有する二軸配向ポリエステルフィルムに関し、特に、厚みむらが小さく、寸法安定性が良好で、物性の均質性に優れた、高密度磁気記録媒体用、プリンタリボン用、コンデンサー用などとして好適な二軸配向ポリエステルフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

二軸配向ポリエステルフィルムはその優れた熱的特性、寸法安定性及び機械的特性から各種用途に使用されているが、特に磁気テープ用などのベースフィルムとして、その有用性は周知である。近年、磁気テープは機材の軽量化、小型化と長時間記録化のために、ベースフィルムの一層の薄膜化と高密度記録化が要求されており、張力によるテープの伸び変形、フィルム加工時の寸法安定性、磁気テープとしたときの走行耐久性および保存安定性の改善要求がますます強くなっている。また、熱転写リボン用、コンデンサー用においても薄膜化の傾向が近年、非常に強くなっている。しかしながら、薄膜化すると機械的強度が不十分となってフィルムの腰の強さが弱くなったり、伸びやすくなる為、例えば磁気テープ用途ではテープダメージを受けやすくなったり、ヘッドタッチが悪化し電磁変換特性が低下する。また、熱転写リボン用途では、印字する際のリボンの平坦性が保たれず印字ムラや過転写が生じ、コンデンサー用途では、絶縁破壊電圧が低下するといったような問題点がある。

【 0 0 0 3 】

上記の要求に応え得るベースフィルムとして、従来からアラミドフィルムが、強度、寸法安定性の点から使用されている。高価格でコストの点では不利であるが、代替品が無い為、使用されているのが現状である。

【 0 0 0 4 】

一方、二軸配向ポリエステルフィルム高強度化の従来技術としては、縦、横二方向に延伸したフィルムを再度縦方向に延伸して縦方向に高強度化する方法が知られている（例えば、特公昭 4 2－9 2 7 0 号公報、特公昭 4 3－3 0 4 0 号公報、特公昭 4 6－1 1 1 9 号公報、特公昭 4 6－1 1 2 0 号公報、特開昭 5 0－1 3 3 2 7 6 号公報、特開昭 5 5－2 2 9 1 5 号公報等のフィルム）が、(1)使用時にテープが切断する、(2)幅方向の剛性不足によりエッジダメージが発生する、(3)応力伸び変形あるいは環境条件によって寸法変化し、記録トラックにずれが生じて記録再生時にエラーが発生する、(4)強度が不十分で薄膜対応が難しく、所望の磁気変換特性が得られない、等の問題があり、大容量の高密度磁気記録テープへの適用に際して、多くの課題が残されているのが現状である。

【 0 0 0 5 】

一方、ポリエステルとポリエーテルイミド（PEI）の組成物については過去にも記述があり、PEI分率の増加に伴ってガラス転移温度が上昇することが示されている（例えば、「JOURNAL of APPLIED POLYMER SCIENCE 1993, 48, 935-937」、「Macromolecules 1995, 28, 2845-2851」、「POLYMER 1997, 38, 4043-4048」等）。しかしながら、ポリエステルとPEIからなるフィルムに関する報告はなく、ましてや、該フィルムの寸法安定性については全く知られておらず、検討されていないのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記の課題を解決し、フィルム加工時の寸法安定性が良好で、走行耐久性および保存安定性に優れた二軸配向ポリエステルフィルムを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、ポリエステルとポリエーテルイミドを含有する二軸配向ポリエステルフィルムであって、長手方向の厚みむらが5%以下、幅方向の下記条件における寸法変化率（A）が-0.3～0%の範囲であることを特徴とする二軸配向ポリエステルフィルムによって達成される。

条件：温度49℃、湿度90%RH、荷重32MPa（長手方向）、処理時間72時間

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられるポリエステルは、芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸とジオールを主たる構成成分とするポリエステルである。芳香族ジカルボン酸としては例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン

酸等を用いることができ、なかでも好ましくは、テレフタル酸、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸を用いることができる。脂環族ジカルボン酸としては例えば、シクロヘキサンジカルボン酸などを用いることができる。脂肪族ジカルボン酸としては例えば、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸等を用いることができる。これらの酸成分は一種のみ用いてもよく、二種以上併用してもよく、さらには、ヒドロキシエトキシ安息香酸などのオキシ酸等を一部共重合してもよい。また、ジオール成分としては例えば、エチレングリコール、1, 2-プロパングジオール、1, 3-プロパングジオール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブタングジオール、1, 4-ブタングジオール、1, 5-ペンタングジオール、1, 6-ヘキサングジオール、1, 2-シクロヘキサングジメタノール、1, 3-シクロヘキサングジメタノール、1, 4-シクロヘキサングジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、2, 2'-ビス(4'- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等を用いることができ、なかでも好ましくは、エチレングリコール、1, 4-ブタングジオール、1, 4-シクロヘキサングジメタノール、ジエチレングリコール等、特に好ましくは、エチレングリコールを用いることができる。これらのジオール成分は一種のみ用いてもよく、二種以上併用してもよい。また、ポリエステルにはトリメリット酸、ピロメリット酸、グリセロール、ペンタエリスリトール、2, 4-ジオキシ安息香酸、ラウリルアルコール、イソシアン酸フェニル等の多官能化合物等の他の化合物を、ポリマーが実質的に線状である範囲内で共重合させてもよい。

【0009】

本発明に用いられるポリエステルの固有粘度は、製膜安定性とポリエーテルイミドとの混練のしやすさの観点から、好ましくは0.55~2.0 dl/g、より好ましくは0.6~1.4 dl/gである。

【0010】

本発明に用いられるポリエーテルイミドとしては、脂肪族、脂環族または芳香族系のエーテル単位と環状イミド基を繰り返し単位として含有するポリマーであり、熔融成形性を有するポリマーであれば、特に限定されない。例えば、米国特

許第 4141927 号、特許第 2622678 号、特許第 2606912 号、特許第 2606914 号、特許第 2596565 号、特許第 2596566 号、特許第 2598478 号のポリエーテルイミド、特許第 2598536 号、特許第 2599171 号、特開平 9-48852 号公報、特許第 256556 号、特許第 2564636 号、特許第 2564637 号、特許第 2563548 号、特許第 2563547 号、特許第 2558341 号、特許第 2558339 号、特許第 2834580 号に記載のポリマーである。本発明の効果を阻害しない範囲であれば、ポリエーテルイミドの主鎖に環状イミド、エーテル単位以外の構造単位、例えば、芳香族、脂肪族、脂環族エステル単位、オキシカルボニル単位等が含まれていても良い。本発明では、ガラス転移温度が 350℃以下、より好ましくは 250℃以下のポリエーテルイミドが好ましく、2, 2-ビス[4-(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物と m-フェニレンジアミンまたは p-フェニレンジアミンとの縮合物が、ポリエステルとの相溶性、コスト、溶融成型性等の観点から最も好ましい。このポリエーテルイミドは、「U l t e m」(登録商標)の商標名で、General Electric 社より入手可能である。さらに相溶化剤、無機粒子や有機粒子、その他の各種添加剤、例えば酸化防止剤、帯電防止剤、結晶核剤などを添加することもできる。

【0011】

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、長手方向の厚みむらが 5%以下、温度 49℃、湿度 90%RH、荷重 32MPa (長手方向)、72 時間処理での幅方向の寸法変化率 (A) が、-0.3~0%の範囲であることが必要である。最近の用途においては、ハードウェアの高性能化により、特に高度な厚み均一性が要求されつつある。そのため、二軸配向ポリエステルの長手方向の厚みむらが 5%以下であることが必要である。さらに好ましくは 4%以下、より好ましくは 2%以下である。例えば、磁気材料用途では、走行耐久性の向上、片伸びの抑制、フィルムにコーティングなどの加工処理、あるいは、一定幅へのスリット処理など二次加工をする際の蛇行や巻き乱れなどのトラブル防止、感熱孔版原紙やプリンターリボンなどの用途では、印字後の印字濃度のむらにより、仕上がりが不鮮明になることの防止、電気絶縁やコンデンサーの用途では、フィルム

の薄い部分での絶縁破壊の発生による、装置の故障防止の点からも、長手方向の厚みむらは小さいことが好ましい。寸法変化率（A）は、好ましくは、 $-0.25 \sim 0\%$ 、最も好ましくは $-0.2 \sim 0\%$ の範囲である。ここでマイナスは、収縮していることをあらわしている。寸法変化率（A）が 0% より大きくなると、テープ加工時にしわが発生する。また、寸法変化率（A）が -0.3% より小さくなると、テープ加工時に幅方向の収縮が起こり、寸法安定性が悪化する。また、テープの走行耐久性などが悪化したり、ドロップアウトが多発するなど、データの保存性が悪化する。

【0012】

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、幅方向の寸法変化率（A）と長手方向の寸法変化率（B）の絶対値の比（ $|A|/|B|$ ）が、 $0.1 \sim 1.0$ の範囲であることが好ましい。さらに好ましくは $0.2 \sim 0.9$ 、最も好ましくは $0.3 \sim 0.8$ の範囲である。寸法変化率比（ $|A|/|B|$ ）は、張力によるテープの伸び変形抑制や、走行耐久性の観点から 0.1 以上が好ましい。また、寸法変化率比（ $|A|/|B|$ ）は、ドロップアウトなどのデータの保存性の観点から 1.0 以下が好ましい。

【0013】

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、単一のガラス転移温度（ T_g ）を有することが好ましい。本発明でいう T_g は、示差走査熱分析における昇温時の熱流束ギャップから J I S K 7 1 2 1 に従って求めることができる。示差走査熱分析による方法のみで判定しにくい場合には、動的粘弾性測定あるいは顕微鏡観察などの形態学的方法を併用しても良い。また、示差走査熱分析によってガラス転移温度を判定する場合は、温度変調法や高感度法を使用することも有効である。該フィルムが単一の T_g を有する場合、フィルムの延伸性が大幅に向上し、フィルム破れの頻度が低くなったり、均一延伸性が大幅に向上するなど、本発明で開示する高品質のフィルムが得られ易くなる。

【0014】

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムでは、幅方向の 100°C 熱収縮率は、テープ加工時のしわ発生抑制の観点からは 0% 以上であることが好ましく、デ-

タの保存性などの観点からは、0.5%以下であることが好ましい。さらに好ましくは0~0.4%、最も好ましくは0~0.3%の範囲である。

【0015】

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、走行耐久性、保存性、オフトラックの観点から、長手方向と幅方向の弾性率の和が9~30GPaの範囲であることが好ましい。さらに好ましくは10~27GPaの範囲、最も好ましくは11~24GPaの範囲である。

【0016】

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、ポリエーテルイミドを5~30重量%含有することが好ましい。より好ましくは10~25重量%である。ポリエーテルイミドの含有量が本発明の範囲内では、寸法安定性あるいは延伸による強度が実用に耐え得るので好ましい。特にポリエーテルイミドの含有量が30重量%以下である場合は、フィルムの結晶性が大きくなるので好ましい。

【0017】

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、特に限定されないが、密度 ρ が1.35~1.42g/cm³であり、長手方向と幅方向のうち少なくとも一方向の屈折率 n が1.66~1.80であることが好ましい。密度 ρ と屈折率 n を上記範囲内にすることにより、熱収縮が起こりにくく、荷重に対する変形が少ない、寸法安定性に優れた高弾性の二軸配向ポリエステルフィルムが得られる。より好ましくは ρ が1.36~1.40、かつ n が1.67~1.77、さらに好ましくは ρ が1.37~1.38、かつ n が1.68~1.74とすると、寸法安定性を向上することができる。また、フィルムの面配向係数 f_n は0.13~0.24であれば、本発明の二軸配向ポリエステルフィルムの特性が得られやすいので好ましい。 f_n は、0.14~0.22がより好ましく、0.15~0.20が特に好ましい。

【0018】

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、特に限定されないが、温湿度条件下での寸法安定性の観点から、温度膨張係数(α)が、 $-10 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6}$ (1/℃)の範囲にあることが好ましい。ここで、- (マイナス) は、収縮

することを示している。さらに好ましくは、 $-8 \times 10^{-6} \sim 13 \times 10^{-6}$ (／℃)、最も好ましくは、 $-6 \times 10^{-6} \sim 11 \times 10^{-6}$ (／℃) の範囲である。

【0019】

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、特に限定されないが、温度膨張係数と同様、温湿度条件下での寸法安定性の観点から、湿度膨張係数 (β) が、 $1 \times 10^{-6} \sim 14 \times 10^{-6}$ (／%RH) の範囲にあることが好ましい。さらに好ましくは、 $2 \times 10^{-6} \sim 12 \times 10^{-6}$ (／%RH)、最も好ましくは、 $3 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$ (／%RH) の範囲である。

【0020】

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、特に限定されないが、温度 50℃、荷重 28MPa の条件下で 30 分経時後のクリープコンプライアンスが、0.11～0.45 GPa⁻¹ の範囲が好ましい。本発明のクリープコンプライアンスは、テープの走行時あるいは保存時の張力によって起こるテープの伸び変形抑制や、記録再生時のトラックずれ抑制の観点から 0.45 GPa⁻¹ 以下が好ましい。また、これとは逆にクリープコンプライアンスは、テープ破断抑制の観点から 0.11 GPa⁻¹ 以上が好ましい。クリープコンプライアンスは、さらに好ましくは 0.13～0.37 GPa⁻¹、最も好ましくは、0.15～0.30 GPa⁻¹ の範囲である。ここで、本発明のクリープコンプライアンスとは、「高分子化学序論 (第 2 版)」((株) 化学同人発行) p 150 に記載されたものである。

【0021】

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、特に限定されないが、1/2 インチ幅の磁気テープに加工し、温湿度、張力負荷条件で走行させた時の、幅方向のオフトラックは、テープの巻き姿、ドロップアウト抑制の観点から、0～1 μm の範囲であることが好ましい。また、最大寸法変化幅は、テープの走行耐久性やデータの保存性の観点から、0～3 μm の範囲であることが好ましい。オフトラックについては、さらに好ましくは 0～0.8 μm、最も好ましくは 0～0.5 μm の範囲である。最大寸法変化幅については、さらに好ましくは、0～2 μm、最も好ましくは 0～1.5 μm の範囲である。

【0022】

次に本発明の二軸配向ポリエステルフィルムの製造法について説明する。但し、本発明の要旨を越えない限り、本発明は以下の説明によって限定されるものでないことは無論である。

【 0 0 2 3 】

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、ポリエステル樹脂を溶融成形したシートを、長手方向と幅方向に逐次二軸延伸または／および同時二軸延伸により延伸配向を付与したフィルムであり、二軸延伸を多段階の温度で順次に延伸を重ねて、高度に配向させることにより得られる。

【 0 0 2 4 】

以下では、まず好ましい製造法をポリエチレンテレフタレート（PET）／PEIフィルムの逐次二軸延伸を具体例として説明する。

【 0 0 2 5 】

通常の方法により得られたPETのペレットとPEIのペレットを、一定の割合で混練して、270～300℃に加熱されたベント式の二軸混練押出機に供給して溶融押出する。このときの剪断速度は50～300 sec⁻¹が好ましく、より好ましくは100～200 sec⁻¹、滞留時間は0.5～10分が好ましく、より好ましくは1～5分の条件である。得られたポリエーテルイミド含有チップを、180℃で3時間以上、真空乾燥した後、280～320℃溶融押出し、繊維焼結ステンレス金属フィルター内を通過させた後、Tダイよりシート状に吐出する。この溶融されたシートを、表面温度25～30℃に冷却されたドラム上に静電気力で密着させて冷却固化し、実質的に無配向状態のポリエステルフィルムを得る。このとき、静電印加法では、通常直径0.15mmワイヤー電極を用いるが、厚みむら低減の観点から、好ましくは直径0.10mmワイヤー電極、さらに好ましくは断面が矩形で、長手方向に一樣な形態を持つテープ状の電極を用いると良い。次に、この未延伸フィルムを二軸延伸し、二軸配向させる。延伸方法としては、逐次二軸延伸法または同時二軸延伸法を用いることができる。ここでは、数本のロールの配置された縦延伸機を用いて、ロールの周速差を利用して縦方向に延伸し（MD延伸1）、続いてステンターにより横延伸を行い（TD延伸1）、さらにロール縦延伸機で再縦延伸を行い（MD延伸2）、再度ステンタ

一により横延伸を行う（TD延伸2）二軸延伸方法について説明する。

【0026】

まず、未延伸フィルムを（ $T_g - 100$ ）～（ $T_g + 100$ ）℃の範囲、好ましくは（ $T_g - 50$ ）～（ $T_g + 50$ ）℃の範囲、さらに好ましくは（ $T_g - 30$ ）～（ $T_g + 30$ ）℃の範囲にある加熱ロール群で加熱し、長手方向に1.1～5.0倍、好ましくは、1.5～4.0倍、さらに好ましくは2.0～3.5倍に延伸し、20～50℃の冷却ロール群で冷却する（MD延伸1）。次に、ステンターを用いて、幅方向の延伸を行う。延伸倍率は、2.0～6.0倍、好ましくは、3.0～5.5倍、さらに好ましくは4.0～5.0倍、温度は（ $T_g - 100$ ）～（ $T_g + 100$ ）℃の範囲、好ましくは（ $T_g - 50$ ）～（ $T_g + 50$ ）℃の範囲、さらに好ましくは（ $T_g - 30$ ）～（ $T_g + 30$ ）℃の範囲で行う（TD延伸1）。

【0027】

さらにフィルムを（ $T_g - 100$ ）～（ $T_g + 100$ ）℃の範囲、好ましくは（ $T_g - 50$ ）～（ $T_g + 50$ ）℃の範囲、さらに好ましくは（ $T_g - 30$ ）～（ $T_g + 30$ ）℃の範囲にある加熱ロール群で加熱し、長手方向に1.1～4.0倍、好ましくは1.4～3.0倍、さらに好ましくは1.6～2.5倍に再縦延伸し、20～50℃の冷却ロール群で冷却する（MD延伸2）。次に、ステンターを用いて再び幅方向の延伸を行う。延伸倍率は1.1～3.0倍、好ましくは1.2～2.5倍、さらに好ましくは1.3～2.0倍、温度は $T_g \sim 250$ ℃の範囲、好ましくは（ $T_g + 20$ ）～240℃の範囲、さらに好ましくは（ $T_g + 40$ ）～220℃の範囲で行う（TD延伸2）。この延伸フィルムを緊張下または幅方向に弛緩しながら、150～250℃、好ましくは170～240℃、さらに好ましくは160～220℃の範囲で熱固定する。さらにこのフィルムを40～180℃の温度ゾーンで幅方向に弛緩しながら冷却するのが好ましい。その後、フィルムエッジを除去し、ロールに巻き取る。さらに必要に応じて、巻き取られたロールを（ $T_g - 10$ ）～（ $T_g - 60$ ）℃の範囲、好ましくは（ $T_g - 15$ ）～（ $T_g - 55$ ）℃の範囲、さらに好ましくは（ $T_g - 20$ ）～（ $T_g - 50$ ）℃の範囲に加熱された熱風内で、24～360時間の範囲、好ましく

は 48～240 時間の範囲、さらに好ましくは 72～168 時間の内で加熱処理することもできる。

【0028】

[物性の測定方法ならびに効果の評価方法]

特性値の測定方法ならびに効果の評価方法は次の通りである。

【0029】

(1) フィルム厚みむら (%)

アンリツ株式会社製フィルムシックネステスト K G 6 0 1 A および電子マイクロメータ K 3 0 6 C を使い、フィルムの長手方向に 30 mm 幅、2 m 長さにサンプリングしたフィルムを連続的に厚みを測定する。ただし、厚みむらは、いちばん最初に延伸された方向に測定するものとする。フィルムの搬送速度は 3 m / 分とした。2 m 長での厚み最大値 T_{max} (μm)、最小値 T_{min} (μm) から、

$$R = T_{max} - T_{min}$$

を求め、R と 2 m 長の平均厚み T_{ave} (μm) から

$$\text{厚みむら} (\%) = (R / T_{ave}) \times 100$$

として求めた。

【0030】

(2) 寸法変化率 (A) (%)

サンプルサイズ：長手方向 100 mm、幅方向 30 mm

上記サンプルを、23℃、65%RH の条件下にて、24 時間調湿調温した後、大日本印刷(株)製クロムマスク上に、サンプルを張り付け、光学顕微鏡を用いて、幅方向の長さ (L_0) を測定する。その後、49℃、90%RH、長手方向に 32 MPa の荷重をかけた状態で、72 時間放置する。72 時間放置後、荷重を解放し、23℃、65%RH の条件下にて 24 時間調湿調温後、幅方向の長さ (L_1) を測定した。TD 寸法変化率は下記式

$$\text{寸法変化率} (A) (\%) = [(L_1 - L_0) / L_0] \times 100$$

により求めた。

【0031】

(3) ガラス転移温度 T_g

下記装置および条件で比熱測定を行い、JIS K7121に従って決定した。

装置 : TA Instruments 社製 DSC2920 (2)

測定条件

加熱温度 : 270~540 K (RCS 冷却法)

温度校正 : 高純度インジウムおよびスズの融点

温度変調振幅 : ± 1 K

温度変調周期 : 60 秒

平均昇温速度 : 1 K/min

試料重量 : 約 10 mg

試料容器 : アルミニウム製開放型容器 (33 mg)

尚、ガラス転移温度は下記式

ガラス転移温度 = (補外ガラス転移開始温度 + 補外ガラス転移終了温度) / 2

により算出した。

【0032】

(4) 熱収縮率

JIS-C2318に従って、測定した。

試料サイズ : 幅 10 mm、標線間隔 150 mm

測定条件 : 温度 100℃、処理時間 30 分、無荷重状態

100℃熱収縮率を次式

$$\text{熱収縮率 (\%)} = [(L_0 - L) / L_0] \times 100$$

L_0 : 加熱処理前の標線間隔

L : 加熱処理後の標線間隔

より求めた。

【0033】

(5) 弾性率

ASTM-D882に規定された方法に従って、インストロンタイプの引張試験機を用いて測定した。測定は下記

測定装置：オリエンテック（株）製フィルム強伸度自動測定装置

“テンシロンAMF/RTA-100”

試料サイズ：幅 10 mm×試長間 100 mm、

引張り速度：200 mm/分

測定環境：温度 23℃、湿度 65% RH

の条件とした。

【0034】

(6) 密度 (g/cm^3)

JIS-K7112の密度勾配管法により、臭化ナトリウム水溶液を用いてフィルムの密度を測定した。

【0035】

(7) 屈折率および面配向係数

屈折率 (n) は、JIS-K7105に規定された方法に従って、ナトリウム D 線を光源として、(株) アタゴ製のアッペ屈折率計 4 型を用いて測定した。なお、マウント液はヨウ化メチレンを用いて、23℃、65% RHにて測定した。

面配向係数 (f_n) は、測定した各屈折率から次式

$$\text{面配向係数 } (f_n) = (n_{MD} + n_{TD}) / 2 - n_{ZD}$$

n_{MD} : 長手方向の屈折率

n_{TD} : 幅方向の屈折率

n_{ZD} : 厚み方向の屈折率

から求めた。

【0036】

(8) 温度膨張係数 ($/^{\circ}C$)

フィルムを幅 4 mm にサンプリングし、試長 15 mm になるように、真空理工 (株) 製 TMA TM-3000 および加熱制御部 TA-1500 にセットした。15% RH の条件下、0.5 g の荷重をフィルムにかけて、温度を室温 (23℃) から 50℃ まで上昇させた後、一旦、室温まで温度を戻した。その後、再度温度を室温から 50℃ まで上昇させた。その時の、30℃ から 40℃ までのフィルムの変位量 (ΔL μm) を測定した。フィルムの変位量は、カノーパス電子

(株)製ADコンバータADX-98Eを介して、日本電気(株)製パーソナルコンピュータPC-9801により求め、次式

$$\text{温度膨張係数} = \{ \Delta L / (15 \times 1000) \} / (40 - 30)$$

から温度膨張係数を算出した。

【0037】

(9) 湿度膨張係数(／%RH)

フィルムを幅4mmにサンプリングし、試長15mmになるように、真空理工(株)製TMA TM-3000および加熱制御部TA-1500にセットした。室温(23℃)下で、湿度を10%RHから80%RHまで変化させ、変位量(ΔL μm)を測定した。フィルムの変位量は、カノーブス電子(株)製ADコンバータADX-98Eを介して、日本電気(株)製パーソナルコンピュータPC-9801により求め、次式

$$\text{湿度膨張係数} = \{ \Delta L / (15 \times 1000) \} / (80 - 10)$$

から湿度膨張係数を算出した。

【0038】

(10) 固有粘度

オルトクロロフェノール中、25℃で測定した溶液粘度から、下式

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K [\eta]^2 \cdot C$$

で計算した値を用いた。ここで、 $\eta_{sp} = (\text{溶液粘度} / \text{溶媒粘度}) - 1$ であり、Cは溶媒100mlあたりの溶解ポリマー重量(g/100ml、通常1.2)、Kはハギンス定数(0.343とする)である。また、溶液粘度、溶媒粘度はオストワルド粘度計を用いて測定した。単位はdl/gである。

【0039】

(11) クリープコンプライアンス

フィルムを幅4mmにサンプリングし、試長15mmになるように、真空理工(株)製TMA TM-3000および加熱制御部TA-1500にセットした。50℃、65%RHの条件下、28MPaの荷重をフィルムにかけて、30分間保ち、その時のフィルム伸び量を測定した。フィルムの伸縮量(%表示、 ΔL)は、カノーブス電子(株)製ADコンバータADX-98Eを介して、日本電

気(株)製パーソナルコンピューターPC-9801により求め、次式

$$\text{クリープコンプライアンス (GPa}^{-1}\text{)} = (\Delta L / 100) / 0.028$$

からクリープコンプライアンスを算出した。

【0040】

(12) 磁気テープの走行耐久性および保存性

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムの表面に、下記組成の磁性塗料を塗布厚さ2.0 μm になるように塗布し、磁気配向させ、乾燥させる。次いで反対面に下記組成のバックコート層を形成して、カレンダー処理した後、60℃で、48時間キュアリングする。上記テープ原反を1/2インチ幅にスリットし、磁気テープとして、長さ670m分を、カセットに組み込んでカセットテープとした。

【0041】

(磁性塗料の組成)

・強磁性金属粉末	: 100重量部
・変成塩化ビニル共重合体	: 10重量部
・変成ポリウレタン	: 10重量部
・ポリイソシアネート	: 5重量部
・ステアリン酸	: 1.5重量部
・オレイン酸	: 1重量部
・カーボンブラック	: 1重量部
・アルミナ	: 10重量部
・メチルエチルケトン	: 75重量部
・シクロヘキサノン	: 75重量部
・トルエン	: 75重量部。

【0042】

(バックコートの組成)

・カーボンブラック (平均粒径20nm)	: 95重量部
・カーボンブラック (平均粒径280nm)	: 10重量部
・ α アルミナ	: 0.1重量部

- ・ 変成ポリウレタン : 2 0 重量部
- ・ 変成塩化ビニル共重合体 : 3 0 重量部
- ・ シクロヘキサノン : 2 0 0 重量部
- ・ メチルエチルケトン : 3 0 0 重量部
- ・ トルエン : 1 0 0 重量部。

【 0 0 4 3 】

作成したカセットテープを、Q u a n t u m 社製 D L T I V D r i v e を用い、1 0 0 時間走行させ、次の基準

- : テープ端面の伸び、折れ曲がりがなく、削れ跡が見られない。
 - △ : テープ端面の伸び、折れ曲がりはないが、一部削れ跡が見られる。
 - × : テープ端面の一部が伸び、ワカメ状の変形が見られ、削れ跡が見られる。
- でテープの走行耐久性を評価した。

【 0 0 4 4 】

また、上記作成したカセットテープをQ u a n t u m 社製 D L T I V D r i v e を用い、データを読み込んだ後、カセットテープを4 9 ℃、9 0 % R H の雰囲気中に1 0 0 時間保存した後、データを再生して次の基準

- : テープ幅に異常がなく、トラックずれも無く、正常に再生した。
 - △ : テープ幅に異常が無いが、一部に読みとり不可が見られる。
 - × : テープ幅に変化があり、読みとり不可が見られる。
- で、テープの保存性を評価した。

【 0 0 4 5 】

(1 3) オフトラック、最大寸法変化幅

上記で作成したカセットテープを、Q u a n t u m 社製 D L T I V D r i v e を用い、下記の条件で走行させた時の幅方向の寸法変化をレーザ寸法測定器で常時読みとり、最大寸法変化幅および、走行前後でのオフトラックを求めた。幅方向の寸法変化は、サーボからテープまでの距離 (約 1 . 5 m m) の走行前後の距離の変化で表す。

【 0 0 4 6 】

2 0 ℃、5 0 % R H 条件下でのサーボからテープまでの距離 : L 0

条件 1 : 20℃、50%RH、張力 85 g 走行回数 3 回

条件 2 : 20℃、50%RH、張力 140 g 走行回数 3 回

条件 3 : 40℃、60%RH、張力 140 g 走行回数 100 回

条件 4 : 20℃、50%RH、張力 140 g 走行回数 3 回

条件 5 : 20℃、50%RH、張力 85 g 走行回数 3 回

条件 5 で走行させた後、20℃、50%RH でのサーボからテープまでの距離
: L1

オフトラック = | L0 - L1 |。

【0047】

(14) フィルムの加工適性

500 mm 幅に巻き取られたフィルムを、アンワインダーから巻出しながら、搬送速度 20 m/分 で、井上金属工業株式会社製のオープン処理装置に供給し、180℃の熱処理を施して、100 m の長さで巻き取った。その際に、蛇行などにより、巻き取ったフィルムの端部が 10 mm を超えて突出して不揃いとなったものを「×」、端部の突出が 5 mm 以上、10 mm 以下のもの、また、5 mm 未満であるが加工中にしわが観測されたものを「△」、端部の突出が 5 mm 未満であり、かつ加工中にしわが観測されなかったものを「○」とした。

【0048】

【実施例】

実施例 1

常法により得られたポリエチレンテレフタレート（以下、PET という）（固有粘度 0.85）のペレット（50 重量%）とポリエーテルイミド（以下、PEI という）のペレット（"Ultem 1010 (General Electric 社 登録商標)"）（50 重量%）を 280℃ に加熱されたバント式の二軸混練押出機に供給して、切断速度 100 sec^{-1} 、滞留時間 1 分にて熔融押出し、PEI を 50 重量% 含有したペレット (I) を得た。得られた PEI 含有ペレット (I) と PET（固有粘度 0.62、平均径 0.4 μm の球状架橋ポリスチレン粒子 0.1 重量% 配合）のペレット (II) を 20 : 80 の比でドライブレンドした。180℃ で 3 時間真空乾燥した後、押出機に投入し、280℃ にて熔融

押出し、繊維焼結ステンレス金属フィルター（ $10\mu\text{m}$ カット）内を剪断速度 10sec^{-1} で通過させた後、Tダイよりシート状に吐出した。さらにこのシートを表面温度 25°C の冷却ドラム上に、テープ状（厚み 0.04mm 、幅 7.2m ）の電極を用いた静電印加法により密着させて冷却固化し、実質的に無配向の PEI 10 重量%含有フィルムを得た。この得られたフィルムを表 1 に示す条件で延伸を行った。まず、数本のロールの配置された縦延伸機を用いて、ロールの周速差を利用して長手方向に延伸（MD 延伸 1）し、続いてステンターにより幅方向に延伸（TD 延伸 1）を行い、さらにロール縦延伸機で再縦延伸（MD 延伸 2）後、ステンターにより再横延伸（TD 延伸 2）、 210°C の温度で熱固定を施した後、 120°C の冷却ゾーンで幅方向に 2.2% の弛緩率で弛緩処理を行い、さらに 100°C のゾーンで幅方向に 1.0% 弛緩率で弛緩処理してフィルムを室温まで徐冷して巻取った。フィルム厚みは押出量を調節して $5.5\mu\text{m}$ に合わせた。

【0049】

表 1 にフィルムの製造条件、表 2 に得られたフィルムの長手方向厚みむら、温湿度荷重負荷条件における幅方向の寸法変化率などの物性を示す。また、表 3 に得られた二軸配向ポリエステルフィルムの効果として、クリープコンプライアンス、オフトラック、最大寸法変化幅、走行耐久性、保存性、加工適性を示す。表 3 に示したとおり、得られた二軸配向ポリエステルフィルムは、クリープコンプライアンス、オフトラック、最大寸法変化幅、走行耐久性、保存性、加工適性に優れていた。

【0050】

比較例 1～4

比較例 1 は原料に PEI を混合せず、PET のみとし、表 1 の条件で製膜を行ったこと以外は、実施例 1 と同様に行った。また、比較例 2 はペレット II の PEI 含有量を 40% とした例である。比較例 3 は静電印加法で冷却ドラムにシートを密着させる際、テープ状の電極ではなく、ワイヤー電極（直径 $0.15\text{mm}\phi$ ）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様製膜を行った。また、比較例 4 は延伸温度条件を変更し、弛緩処理を施さなかった例である。

【 0 0 5 1 】

実施例 2

ポリエチレンテレフタレートをポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート (PEN) (固有粘度 0.63) に変更したこと以外は、実施例 1 と同様に、無配向状態のフィルムを得た。製膜は、表 1 に示した条件に従って実施例 1 と同様に行い、4.5 μ m のポリエステルフィルムを得た。

【 0 0 5 2 】

表 3 に示したとおり、得られた二軸配向ポリエステルフィルムは、クリープコンプライアンス、オフトラック、最大寸法変化幅、走行耐久性、保存性、加工適性に優れていた。

【 0 0 5 3 】

実施例 3

二軸延伸を MD 延伸 1・TD 延伸 1・MD 延伸 2 のみとした以外は、実施例 1 と同様に製膜を行った。

【 0 0 5 4 】

表 3 に示したとおり、得られた二軸配向ポリエステルフィルムは、クリープコンプライアンス、オフトラック、最大寸法変化幅、走行耐久性、保存性、加工適性に優れていた。

【 0 0 5 5 】

実施例 4

実施例 1 と同様の方法にて、PEI を 50 重量%含有したチップ (I) を得た。同チップ (I) と PET (固有粘度 0.62) を任意の割合で混合し、実施例 1 と同様に溶融押出し、実質的に無配向状態 PEI 20 重量%含有フィルムを得た。この得られたフィルムを表 1 に示す条件で延伸を行った。まず、縦延伸機を用いて、長手方向に延伸 (MD 延伸 1) し、引き続き冷却した後、再度長手方向に延伸 (MD 延伸 1') した。続いてステンターにより幅方向に延伸 (TD 延伸 1) を行い、さらにロール縦延伸機で再縦延伸 (MD 延伸 2) 後、ステンターにより再横延伸 (TD 延伸 2)、209℃の温度で熱固定を施した後、123℃の冷却ゾーンで幅方向に 2.3%の弛緩率で弛緩処理を行い、さらに 105℃のゾ

ーンで幅方向に 0. 9 %の弛緩率で弛緩処理して、フィルムを室温まで徐冷して巻取った。フィルム厚みは、押出量を調節して 5. 4 μ mに合わせた。

【 0 0 5 6 】

表 3 に示したとおり、得られた二軸配向ポリエステルフィルムは、クリープコンプライアンス、オフトラック、最大寸法変化幅、走行耐久性、保存性、加工適性に優れていた。

【 0 0 5 7 】

比較例 5

延伸条件を表 1 のように変更し、熱固定、弛緩処理を施さなかったこと以外は、実施例 4 と同様にして製膜を行った。

【 0 0 5 8 】

実施例 5

実施例 1 と同様にして無配向状態のフィルムを得た。このフィルムの両端をクリップで把持して、同時二軸延伸テンターに導き、表 1 に示す条件で長手方向および幅方向に同時二軸延伸 (MD 延伸 1 \times TD 延伸 1) を行った。このフィルムをロール縦延伸機で再縦延伸 (MD 延伸 2) 後、ステンターにより再横延伸 (TD 延伸 2)、2 1 5 $^{\circ}$ C の温度で熱固定を施した後、1 2 0 $^{\circ}$ C の冷却ゾーンで幅方向に 2. 1 %の弛緩率で弛緩処理を行い、さらに 1 0 2 $^{\circ}$ C のゾーンで幅方向に 1. 1 %の弛緩率で弛緩処理して、フィルムを室温まで徐冷して、巻き取った。フィルム厚みは、押出量を調節して 5. 2 μ mに合わせた。

【 0 0 5 9 】

表 3 に示したとおり、得られた二軸配向ポリエステルフィルムは、クリープコンプライアンス、オフトラック、最大寸法変化幅、走行耐久性、保存性、加工適性に優れていた。

【 0 0 6 0 】

実施例 6

実施例 1 と同様にして、表 1 の延伸条件で延伸を行い、熱固定、弛緩処理を施し、徐冷してフィルムを巻き取った。得られたフィルムを、ロール状のまま 7 0 $^{\circ}$ C に調節された熱風オープン内で、1 6 8 時間熱処理を行った。

【 0 0 6 1 】

表 3 に示したとおり、得られた二軸配向ポリエステルフィルムは、クリープコンプライアンス、オフトラック、最大寸法変化幅、走行耐久性、保存性、加工適性に優れていた。

【 0 0 6 2 】

【表 1】

表 1

	PEI 含有量 (%)	MD延伸1		MD延伸1'		TD延伸1		MD延伸2		TD延伸2		熱固定 溫度 (°C)	熱處理		α-β狀 熱處理 溫度/時間 (°C) (hrs)
		溫度 (°C)	倍率 (倍)	溫度 (°C)	倍率 (倍)	溫度 (°C)	倍率 (倍)	溫度 (°C)	倍率 (倍)	溫度 (°C)	倍率 (倍)		2段階目		
													1段階目	2段階目	
実施例1	10	115	3.4			110	3.8	145	1.6	190	1.1	210	120 / 2.2	100 / 1.0	
実施例2	10	140	3.2			140	4.2	170	1.5	230	1.5	225	150 / 1.5	105 / 0.5	
実施例3	10	115	3.5			110	4.0	140	1.7			210	120 / 2.0	102 / 0.8	
実施例4	20	125	2.0	105	2.3	110	3.4	155	1.5	190	1.3	209	123 / 2.3	105 / 0.9	
実施例5	10	同時二軸 115°C 3.0×3.0						140	1.5	185	1.2	215	120 / 2.1	102 / 1.1	
実施例6	10	115	3.5			110	3.7	145	1.7	190	1.3	210	120 / 2.1	100 / 0.7	70/168
比較例1	0	110	3.4			105	3.5	135	1.8	190	1.1	209	120 / 1.5	100 / 0.5	
比較例2	40	135	3.4			130	3.5	155	1.3	220	1.1	220	128 / 2.4	103 / 0.5	
比較例3	10	115	3.5			110	3.6	150	1.5	180	1.2	210	122 / 1.9	100 / 0.2	
比較例4	10	135	3.4			110	3.6	140	1.5	190	1.1	209			
比較例5	20	125	2.0	105	2.2	110	3.3	155	1.4	192	1.3				

注) MD: 長手方向

TD: 幅方向

同時二軸延伸倍率: MD 延伸 1 倍率 × TD 延伸 1 倍率

特平 1 1 - 2 8 6 2 8 9

【 0 0 6 3 】

【表 2】

表 2

	長手方向 厚みむら (%)	TD寸法 変化率 (%)	TD/MD 寸法変化率比 (絶対値)	ガラス 転移温度 (°C)	TD100°C 熱収縮率 (%)	弾性率 MD/TD (GPa)	密度 (g/cm ³)	屈折率 nMD/nTD	面配向係数 f _n	温度膨張係数 MD/TD (×10 ⁻⁶ /°C)	温度膨張係数 MD/TD (×10 ⁻⁶ /%)
実施例 1	1.5	-0.08	0.17	115	0.05	6.1/4.7	1.379	1.675/1.655	0.152	5.1/12.3	7.0/10.2
実施例 2	2.1	-0.27	0.51	140	0.10	6.2/9.1	1.355	1.677/1.720	0.222	5.4/-5.0	11.3/7.2
実施例 3	3.2	-0.28	0.45	113	0.08	6.6/4.1	1.375	1.682/1.647	0.150	3.0/13.2	6.2/10.8
実施例 4	2.4	-0.07	0.42	123	0.03	7.3/4.4	1.380	1.691/1.651	0.175	-3.0/13.2	4.9/9.7
実施例 5	3.7	-0.27	0.62	115	0.11	5.8/4.2	1.369	1.672/1.648	0.136	7.4/14.1	7.6/11.2
実施例 6	2.9	-0.04	0.19	114	0.03	6.1/4.3	1.372	1.676/1.649	0.151	4.1/13.5	6.5/9.8
比較例 1	3.5	-0.30	0.57	105	0.40	6.6/5.0	1.385	1.681/1.659	0.166	-2.5/5.5	5.8/9.3
比較例 2	4.1	-0.48	0.89	137	0.09	4.9/3.5	1.348	1.658/1.63	0.091	12.1/19.5	9.2/15.8
比較例 3	5.5	-0.29	0.72	114	0.07	5.9/4.3	1.370	1.674/1.650	0.142	7.2/13.8	7.1/11.6
比較例 4	6.8	-0.39	1.10	109	0.57	5.5/4.1	1.366	1.668/1.649	0.132	8.8/16.3	8.5/13.5
比較例 5	4.6	-0.50	1.54	119	0.51	6.4/3.8	1.357	1.663/1.628	0.093	9.3/20.2	8.9/16.2

【0064】

【表3】

	クリープコンプライアンス (GPa^{-1}) MD/TD	オフトラック (μm)	最大寸法変化幅 (μm)	走行耐久性	保存性	加工適性
実施例 1	0. 27/0. 40	0. 6	2. 0	○	○	○
実施例 2	0. 32/0. 24	0. 8	2. 7	○	○	○
実施例 3	0. 24/0. 43	0. 9	2. 9	○	○	○
実施例 4	0. 22/0. 41	0. 5	1. 8	○	○	○
実施例 5	0. 29/0. 45	0. 8	2. 8	○	○	○
実施例 6	0. 25/0. 41	0. 4	1. 5	○	○	○
比較例 1	0. 26/0. 39	1. 2	3. 2	△	△	×
比較例 2	0. 40/0. 51	2. 7	4. 8	×	×	△
比較例 3	0. 29/0. 44	1. 8	3. 4	△	△	×
比較例 4	0. 37/0. 46	2. 8	5. 1	×	×	×
比較例 5	0. 39/0. 54	3. 4	6. 0	×	×	×

表 3

【0065】

【発明の効果】

ポリエステルとポリエーテルイミドを含有する二軸配向ポリエステルフィルムであって、長手方向の厚みむらが 5 % 以下、温度 4 9 ℃、湿度 9 0 % R H、荷重 3 2 M P a（長手方向）、処理時間 7 2 時間における幅方向の寸法変化率（A）が - 0 . 3 ~ 0 % の範囲である本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、フィルム加工時の寸法安定性が良好で、走行耐久性および保存安定性に優れ、その工業的価値は極めて高い。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フィルム加工時の寸法安定性が良好で、走行耐久性および保存安定性に優れた二軸配向ポリエステルフィルムを提供することにある。

【解決手段】 ポリエステルとポリエーテルイミドを含有する二軸配向ポリエステルフィルムであって、長手方向の厚みむらが 5 % 以下、温度 4 9 ℃、湿度 9 0 % RH、荷重 3 2 M P a（長手方向）、処理時間 7 2 時間における幅方向の寸法変化率（A）が - 0 . 3 ~ 0 % の範囲であることを特徴とする二軸配向ポリエステルフィルム。

【選択図】 なし

特平 11-286289

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003159]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏 名

東レ株式会社

